

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開 2000-173630 (P2000-173630A)	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000-173630(P2000-173630A)
(43) 【公開日】 平成 12 年 6 月 23 日 (2000. 6. 23)	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 June 23 days (2000.6.23)
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法	(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF SEPARATOR MEMBER FOR SOLID POLYMERIC TYPE FUEL CELL
(51) 【国際特許分類第 7 版】	(51) [International Patent Classification 7th Edition]
H01M 8/02	H01M 8/02
B29C 43/10	B29C 43/10
C01B 31/04 101	C01B 31/04 101
C08K 3/04	C08K 3/04
C08L101/00	C08L101/00
H01M 8/10	H01M 8/10
// B29K103:04	// B29K 103 : 04
【F I】	[FI]
H01M 8/02 B	H01M 8/02 B
B29C 43/10	B29C 43/10
C01B 31/04 101 A	C01B 31/04 101 A
C08K 3/04	C08K 3/04
C08L101/00	C08L101/00
H01M 8/10	H01M 8/10
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 3	[Number of Claims] 3
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 10-342688	(21) [Application Number] Japan Patent Application He i 10 - 342688
(22) 【出願日】 平成 10 年 12 月 2 日 (1998. 12. 2)	(22) [Application Date] 1998 December 2 day (1998.12.2)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000219576

【氏名又は名称】 東海カーボン株式会社

【住所又は居所】 東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 【発明者】

【氏名】 稲田 一郎

【住所又は居所】 東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 滝沢 泰広

【住所又は居所】 東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100071663

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 保夫 (外1名)

【テーマコード(参考)】 4F2044G0464J0025H026

【Fターム(参考)】 4F204 AA36 AA37 AB18 AB26 AB27 AB28 AC01 AC04 AG20 AH33 AR06 FA01 FB01 FE19 FF01 FF06 FN12 4G046 EA03 EA05 EB02 EC02 EC05 EC06 4J002 AA021 DA026 GQ00 HA09 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB08 EE06 EE18 HH01
(57) 【要約】

【課題】 材質性状の等方性が高く、特に電気比抵抗及びその異方性が小さく、またガス不透過性にも優れ、固体高分子型燃料電池のセパレータとして好適な部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末80~95重量%に不揮発分65%以上の熱硬化性樹脂20~5重量%の重量比で配合混練し、混練物を造粒し、粒径10~1000 μ mの造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後150~280 $^{\circ}$ Cの温度で加熱硬化する、あるいは150~280 $^{\circ}$ Cの温度で加熱硬化した後所定形状に加工する。好ましくは表面処理を施した鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末を使用し、また造粒ペレットの気孔率を5%以上に設定する。

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000219576

[Name] TOKAI CARBON CO. LTD. (DB 69-056-9975)

[Address] Tokyo Minato-ku Kita Aoyama 1-2-3

(72) [Inventor]

[Name] Inada Ichiro

[Address] Inside of Tokyo Minato-ku Kita Aoyama 1-second 3 number Tokai Carbon Co. Ltd. (DB 69-056-9975)

(72) [Inventor]

[Name] Takizawa Yasuhiro

[Address] Inside of Tokyo Minato-ku Kita Aoyama 1-second 3 number Tokai Carbon Co. Ltd. (DB 69-056-9975)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100071663

[Patent Attorney]

[Name] FUKUDA YASUO (1 OTHER)

[Theme Code (Reference)] 4F2044G0464J0025H026

(57) [Abstract]

[Problem] Isotropy of material properties is high, especially specific electrical resistance and its anisotropy are small, in addition are superior even in gas impermeability, offer manufacturing method of the preferred member as separator of solid polymeric type fuel cell.

[Means of Solution] In flaky natural graphite powder or expanded graphite powder 80 to 95 weight% blending and kneading it does with weight ratio of the thermosetting resin 20 to 5 weight% of nonvolatile fraction 65 % or higher, granulating does kneaded substance, after being filled in the molded container, vacuum outgassing doing granulating pellet of particle diameter 10 to 1000 μ m, isotropic press molding it does, after processing molded article in specified shape, thermosetting it does with the temperature of 150 to 280 $^{\circ}$ C, or with temperature of 150 to 280 $^{\circ}$ C thermosetting after doing, it processes in specified shape. flaky natural graphite powder or expanded graphite powder which

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末 80～95 重量%に不揮発分 65%以上の熱硬化性樹脂を 20～5 重量%の重量比で配合、混練し、混練物を造粒し、粒径 10～1000 μm の造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後 150～280℃の温度で加熱硬化する、あるいは 150～280℃の温度で加熱硬化した後所定形状に加工する、ことを特徴とする固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

【請求項 2】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末が表面処理されたものである請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

【請求項 3】 造粒ペレットの気孔率が 5%以上である請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる炭素質セパレータ部材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池はパーフルオロカーボンスルホン酸等のイオン交換膜からなる固体高分子の電解質膜と、その両側に設けた 2 つの電極とそれぞれの電極に水素等の燃料ガスあるいは酸素等の酸化剤ガスを供給するガス供給溝を設けたセパレータなどからなる単セルを積層したスタック、及びその外側に設けた 2 つの集電体から構成されている。リン酸型燃料電池と類似した構造であるが、電解質部分に高性能の高分子電解質膜を使用している関係で作動温度が 80～100℃とリン酸型燃料電池の作動温度 180～220℃に比較して著しく低いにも拘わらず高出力の発電が可能である。

administers preferably surface treatment is used, in addition porosity of granulating pellet is set to 5 % or higher.

【Claim(s)】

【Claim 1】 In flaky natural graphite powder or expanded graphite powder 80 to 95 weight% thermosetting resin of nonvolatile fraction 65 % or higher with weight ratio of 20 to 5 weight% combination, kneading, granulating it does kneaded substance, after being filled in the molded container, vacuum outgassing doing granulating pellet of particle diameter 10 to 1000 μm, isotropic press molding it does, after processing molded article in specified shape, thermosetting it does with the temperature of 150 to 280 °C, manufacturing method of separator member for solid polymeric type fuel cell which or with the temperature of 150 to 280 °C thermosetting after doing, it processes in the specified shape, designates thing as feature.

【Claim 2】 Flaky natural graphite powder or expanded graphite powder surface treatment manufacturing method of separator member for solid polymeric type fuel cell which is stated in Claim 1 which is something which is done.

【Claim 3】 Manufacturing method of separator member for solid polymeric type fuel cell which is stated in Claim 1 where porosity of granulating pellet is 5 % or higher.

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】 As for this invention, it regards manufacturing method of carbonaceous separator member which is used for the solid polymeric type fuel cell.

【0002】

【Prior Art】 Solid polymeric type fuel cell is formed from 2 current collector which is provided in stack, the and its outside which laminate unit cell which consists of the electrolyte film of solid polymer which consists of perfluorocarbon sulfonic acid or other ion exchange membrane and 2 electrode which is provided in both sides and separator etc which provides gas supply groove which supplies hydrogen or other fuel gas or oxygen or other oxidant gas to respective electrode. It is a construction which resembles phosphoric acid type fuel cell, but operating temperature is low generation of electricity of high output is possible considerably although with relationship which uses

【0003】このセパレータには、例えば燃料ガスと酸化剤ガスを完全に分離した状態で電極に供給するために高度のガス不透過性が要求され、また発電効率を高くするために電池の内部抵抗を小さくすることが必要である。更に、電池反応に伴う発熱を効率よく放散させ、電池内温度分布を均一化するために高い熱伝導性や長期耐久性の確保のために耐蝕性に優れるなどの材質特性が必要とされている。

【0004】このような材質特性が要求されるセパレータとして、例えば特開平4-267062号公報にはセパレータの材質を純銅やステンレス鋼などで構成する例が開示されている。しかしながら、これらの金属系の材質では燃料ガスとして用いる水素ガスと長時間に亘って接触するために、水素脆性による材質劣化が生じ、電池性能が低下する欠点がある。

【0005】また、リン酸型燃料電池ではセパレータに炭素質系の材料、特にガス不透過性に優れているガラス状カーボン材が使用されている。ガラス状カーボン材はフェノール系樹脂やフラン系樹脂などの熱硬化性樹脂液を成形し加熱硬化後、非酸化性雰囲気中800℃以上の温度で焼成炭化して得られるガラス質の性状を呈する特異な炭素材である。

【0006】しかしながら、ガラス状カーボン材は緻密な組織構造を有し、高いガス不透過性を示す反面、硬度が高く脆性であるため加工性が悪いという欠点がある。更に金属系の材質に比べて熱伝導率が低く電気抵抗も大きいという難点があり、リン酸型燃料電池に比較して高電流密度で運転される固体高分子型燃料電池のセパレータとして使用するには適当でない。

【0007】ガラス状カーボン材に比べて熱伝導率が高く、電気抵抗も低い黒鉛材は、組織中に微細な気孔空隙が多数存在するためにガス不透過性が低く、黒鉛材をそのまま固体高分子型燃料電池のセパレータとして使用することはできない。この気孔空隙に熱硬化性樹脂液を含浸し、加熱硬化して気孔空隙を閉塞することによりガス不透過性にする試みは従来から種々の方法が提案されている。

high performance polymeric electrolyte film for electrolyte portion by comparison with operating temperature 180 to 220 °C of 80 to 100 °C and phosphoric acid type fuel cell.

[0003] It is necessary to make internal resistance of battery small in order high-level gas impermeability is required by this separator, in order to supply to electrode with the state which separates with for example fuel gas and oxidant gas completely, in addition to make electricity generating efficiency high. Furthermore, radiating heat emission which accompanies battery reaction efficiently, or other material characteristic which in order equalization to do battery internal temperature distribution for guaranteeing high thermal conductivity and long period durability is superior in the corrosion resistance has been needed.

[0004] Example which is formed with pure copper and stainless steel etc has been disclosed material of separator in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 267062 disclosure as separator where this kind of material characteristic is required. But, with material of these metallic extending to hydrogen gas and the lengthy which it uses as fuel gas in order to contact, material deterioration with hydrogen brittle occurs, there is a deficiency where battery performance decreases.

[0005] In addition, with phosphoric acid type fuel cell material of carbonaceous type, glassy carbon material which for especially gas impermeability is superior is used for this separator. It is a unique carbon material which displays properties of glass where as for glassy carbon material phenolic resin and furan resin or other thermosetting resin liquid it forms and the pyrolyzation does with temperature of 800 °C or higher after thermosetting and in the non-oxidizing atmosphere is acquired.

[0006] But, while glassy carbon material has dense or organizational structure, shows high gas impermeability, because hardness to be high it is a brittle, there is a deficiency that the fabricability is bad. Furthermore there is a difficulty that thermal conductivity to be low electrical resistance is large in comparison with material of metallic it uses as separator of solid polymeric type fuel cell which is driven with high current density by comparison with the phosphoric acid type fuel cell, it is not suitable.

[0007] Thermal conductivity is high in comparison with glassy carbon material, as for the graphite material where also electrical resistance is low, in structure microscopic air hole gap large number the gas impermeability cannot be low because it exists use graphite material that way as the separator of solid polymeric type fuel cell. It impregnates thermosetting

【0008】例えば、含浸する樹脂を特定するものとして特開昭52-125488号公報には炭素材料にフリーデルクラフツ樹脂を含浸硬化する不浸透性炭素製品の製造方法が、特開昭59-57975号公報には炭素基材にフェノール樹脂とピッチとの相溶物を含浸し、該含浸物を炭化あるいは黒鉛化処理する不浸透性炭素材料の製造方法が、また特公平6-31184号公報にはカーボン材にクレゾール樹脂を40～95重量%の割合で含有するクレゾール樹脂とフェノール樹脂の混合樹脂液を含浸硬化する不浸透性カーボン材の製造方法などが提案されている。

【0009】また、含浸硬化条件を特定するものとして特公平5-67595号公報には炭素質素材を含浸槽に入れ、減圧下で液状の熱硬化性樹脂に浸漬し、ついで系内を加圧状態に切り換えて液状樹脂が初期硬化するまで30℃以上の温度で加熱処理する不浸透性炭素材の製造方法が提案されている。

【0010】しかしながら、これらの方法で得られる不浸透性炭素材を固体高分子型燃料電池のセパレータとして用いるには、ガス不透過性、熱伝導性、導電性などの特性をバランスよく付与する点で充分なものではなく、特に黒鉛材には物理的性状、例えば電気抵抗などの特性に異方性が生じ易い難点がある。

【0011】そこで本出願人はガス不透過性、熱伝導性、導電性、耐蝕性などに優れ、これらの性能をバランスよく備え、固体高分子型燃料電池のセパレータなどとして好適な黒鉛部材の製法として、最大粒径125μm以下の炭素質粉末に結合材を加えて加熱混練後CIP成形し、次いで焼成、黒鉛化して得られた平均気孔径10μm以下、気孔率20%以下の等方性黒鉛材に熱硬化性樹脂液を含浸、硬化処理する固体高分子型燃料電池用黒鉛部材の製造方法（特開平8-222241号公報）を開発提案した。しかしながら、焼成、黒鉛化という工程を経る関係で製造に長期間を要し、コスト低減が困難であった。

resin liquid in this air hole gap, thermosetting does and as for the attempt which is made gas impermeability by thing which is plugged the various methods has been proposed air hole gap from until recently.

[0008] Impregnation and curing does Friedel-Crafts resin to Japan Unexamined Patent Publication Showa 52 - 125488 disclosure in carbon material for example specific is done resin which is impregnated as manufacturing method of impermeability carbon product which, In Japan Unexamined Patent Publication Showa 59 - 57975 disclosure blend of phenolic resin and pitch is impregnated in the carbon group material, said impregnation ones carbonizing or production method of the impermeability carbon material which graphitization is done, in addition cresol resin and manufacturing method etc in carbon material contains cresol resin at ratio of 40 to 95 weight % of impermeability carbon material which mixed resin liquid of phenolic resin impregnation and curing is done has been proposed to Japan Examined Patent Publication Hei 6 - 31 184 disclosure .

[0009] In addition, until you insert carbonaceous material in impregnation tank in Japan Examined Patent Publication Hei 5 - 67595 disclosure specific is done, impregnation and curing condition as under vacuum soak in thermosetting resin of the liquid, change inside of system to pressurized state next and liquid resin does the initial hardening, manufacturing method of impermeability carbon material which heat treatment is done is proposed with the temperature of 30 °C or higher.

[0010] But, to use impermeability carbon material which is acquired with these method, as separator of solid polymeric type fuel cell they are not satisfactory ones in point which gas impermeability, the thermal conductivity and electrical conductivity or other characteristic balance well is granted, there is a difficulty which the anisotropy is easy to occur in physical properties and for example electrical resistance or other characteristic in the especially graphite material .

[0011] Then as for this applicant gas impermeability, CIP molding after heating and mixing it did in carbonaceous powder of maximum particle diameter 125 μm or less including the binder, it was superior in thermal conductivity, electrical conductivity and corrosion resistance etc balance had these performance well, as production method of preferred graphite member as separator etc of solid polymeric type fuel cell, calcining and graphitization did next and it impregnated the thermosetting resin liquid in isotropic graphite material of average pore diameter 10 μm or less and porosity 20 % or lower which are acquired it developed it proposed manufacturing method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 222241

disclosure) of graphite member for solid polymeric type fuel cell which the curing is done. But, with relationship which passes step, calcining and the graphitization long period was required in production, cost reduction was difficult.

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記特開平8-222241号公報の技術を基に更に研究を進めた結果、導電性に優れた天然黒鉛または膨張黒鉛の粉末に熱硬化性樹脂を混合し、造粒したペレットを等方加圧成形することにより特性の方向性が少なく、特に電気抵抗の異方性が小さく、また強度やガス不透過性が高く、固体高分子型燃料電池用のセパレータ部材として好適な性能を付与できることを見出した。

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention] As for these inventors, On basis of technology of above-mentioned Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 222241 disclosure furthermore of advancing research as for result, thermosetting resin was mixed to powder of natural graphite or expanded graphite which is superior in electrical conductivity, directionality of characteristic was little by isotropic press molding doing pellet which granulating is done, anisotropy of especially electrical resistance was small, in addition discovered fact that strength and the gas impermeability are high, can grant preferred performance as separator member for solid polymeric type fuel cell.

【0013】本発明は上記の知見に基づいて開発されたものであり、その目的は材質性状の等方性が高く、特に電気抵抗の異方性を改善し、また材質強度及びガス不透過性に優れた固体高分子型燃料電池用のセパレータ部材の製造方法を提供することにある。

[0013] This invention is something which was developed on basis of above-mentioned knowledge, it is to offer manufacturing method of separator member for the solid polymeric type fuel cell where object isotropy of material properties is high, improves the anisotropy of especially electrical resistance, in addition is superior in material strength and gas impermeability.

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法は、鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末80～95重量%に不揮発分65%以上の熱硬化性樹脂を20～5重量%の重量比で配合、混練し、混練物を造粒し、粒径10～1000 μ mの造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後150～280 $^{\circ}$ Cの温度で加熱硬化する、あるいは150～280 $^{\circ}$ Cの温度で加熱硬化した後所定形状に加工する、ことを構成上の特徴とする。

[0014]

[Means to Solve the Problems] Due to this invention in order to achieve above-mentioned objective as for the manufacturing method of separator member for solid polymeric type fuel cell, In flaky natural graphite powder or expanded graphite powder 80 to 95 weight% thermosetting resin of nonvolatile fraction 65% or higher with weight ratio of 20 to 5 weight% combination, kneading, granulating it does kneaded substance, after being filled in the molded container, vacuum outgassing doing granulating pellet of particle diameter 10 to 1000 μ m, isotropic press molding it does, after processing molded article in specified shape, thermosetting it does with the temperature of 150 to 280 $^{\circ}$ C, or with temperature of 150 to 280 $^{\circ}$ C thermosetting after doing, it processes in specified shape, thing is designated as feature in regard to constitution.

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、人造黒鉛に比べて黒鉛の結晶化度が高く、導電性に優れている鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末（以下「天然黒鉛粉末など」ということもある）を原料として用い、これらの天然黒鉛粉末などを熱硬化性樹脂を結合材として一体化するものである。固体高分子型燃料電池用セパレータは、通常、厚さ1～3mm程度の板状体に加工され、その表裏両面には燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するた

[0015]

[Embodiment of Invention] It uses flaky natural graphite powder or expanded graphite powder (Below "Such as natural graphite powder" with there are also times when you say") where as for this invention, degree of crystallization of the graphite is high in comparison with artificial graphite, is superior in electrical conductivity as starting material these natural

めの、通常、深さ0.5～1mmのガス溝が形成されている。したがって、天然黒鉛粉末などの粒径が大きいと、これらの加工時に黒鉛粒子の脱落などが起こって、気孔空隙が形成されてガス不透過性が低下し、また電池内が汚染され電池性能が損なわれることとなる。そのため、天然黒鉛粉末などは平均粒子径が50μm以下、最大粒子径が100μm以下の粒子性状のものが好ましく用いられる。

【0016】鱗片状天然黒鉛粉末や膨張黒鉛粉末は黒鉛の結晶化度が進んでいるために表面が不活性であり、熱硬化性樹脂との接着性が低く、材質強度やガス不透過性の確保が困難となる場合がある。そのため、これら天然黒鉛粉末などは表面処理して改質することが好ましい。表面処理はオゾン酸化処理あるいは塩素酸、過硫酸、硝酸などの酸化剤による湿式酸化処理により行われるが、大気中で機械的に粉碎処理する方法が簡便であり迅速に処理できるので好ましく、例えばボールミル、粉碎機、ジェットミル、播潰機などの適宜な手段が用いられる。

【0017】天然黒鉛粉末などと熱硬化性樹脂は、天然黒鉛粉末など80～95重量%、熱硬化性樹脂20～5重量%の重量比で配合、混練する。配合する熱硬化性樹脂の重量比が高い場合には成形性が向上し、ガス不透過性も高くなるが、電気抵抗が増大し、逆に、天然黒鉛粉末などの重量比が高い場合には電気抵抗が低下して導電性は向上するが、成形性が低下してガス不透過性及び強度の低下を招くこととなる。したがって、ガス不透過性や強度と電気抵抗とをバランスよく付与するために上記の重量比に設定される。

【0018】天然黒鉛粉末などの結合材として機能する熱硬化性樹脂は不揮発分65%以上のものが用いられる。不揮発分が65%未満の場合には結合材としての機能が十分に発揮されず、黒鉛粉末との密着性が阻害されて材質強度の低下を招くばかりではなく電気抵抗の増大をもたらすこととなる。なお、不揮発分とは一定量の樹脂サンプルを丸底フラスコに採り135℃で1時間熱処理後の重量残留率として測定される値である。

graphite powder etc it is something which unifies thermosetting resins binder. separator for solid polymeric type fuel cell, usually, is processed in board of thickness 1 to 3 mm extent, in order to supply fuel gas or oxidant gas, the gas slot of depth 0.5 to 1 mm is usually formed in both front and back sides. Therefore, when natural graphite powder or other particle diameter is large, flaking etc of graphite particle happening these processing times, air hole gap being formed, gas impermeability decreases, in addition inside of battery is polluted and means also that battery performance is impaired. Because of that, as for natural graphite powder etc average particle diameter those of particle properties of the 100 μm or less it can use 50 μm or less and maximum particle diameter desirably.

[0016] As for flaky natural graphite powder and expanded graphite powder surface is inactivity because the degree of crystallization of graphite is advanced, adhesiveness of thermosetting resin is low, there are times when guaranty of material strength and gas impermeability becomes difficult. Because of that, surface treatment doing these natural graphite powder, etc it is desirable to improve. surface treatment is done by wet type oxidation treatment due to ozone oxidation treatment or chloric acid, the persulfuric acid and nitric acid or other oxidant, but in atmosphere method which pulverizing process is done to be simple in mechanical, because it can treat quickly, it is desirable, can use for example ball mill, mill, jet mill and crusher or other appropriate means.

[0017] It combines natural graphite powder etc and the thermosetting resin, with weight ratio of 80 to 95 wt% and the thermosetting resin 20 to 5 wt%, such as natural graphite powder kneads. When weight ratio of thermosetting resin which it combines is high, moldability improves, also gas impermeability becomes high, but electrical resistance increases, when conversely, natural graphite powder or other weight ratio is high, electrical resistance decreasing, electrical conductivity improves, but moldability decreasing, it means with to cause the decrease of gas impermeability and strength. Therefore, it is set to above-mentioned weight ratio in order gas impermeability and strength and electrical resistance balance well to grant.

[0018] Thermosetting resin which functions as natural graphite powder or other binder is used those of nonvolatile fraction 65 % or higher. When nonvolatile fraction is under 65 %, function as binder is not shown in satisfactory, adhesion of graphite powder is obstructed and it keeps causing decrease of material strength and means with to bring increase of electrical resistance. Furthermore, nonvolatile fraction resin sample of constant amount is taken in the round-

【0019】使用される熱硬化性樹脂としては、固体高分子型燃料電池の発電稼働時の温度である80～120℃に耐える耐熱性、及びpH2～3程度のスルホン酸や硫酸酸性に耐え得る耐酸性があれば特に制限はなく、例えばフェノール樹脂、フuran樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が用いられる。これらの熱硬化性樹脂は液状（初期縮合物）やアルコールなどの揮発性の有機溶媒に溶解した溶液として、天然黒鉛粉末などに所定の重量比で配合し、混練される。

【0020】混練物はピン型造粒機、回転ドラム型造粒機など適宜な造粒機により造粒してペレット化する。混練により天然黒鉛粉末などの表面は非導電性の熱硬化性樹脂により覆われた状態で混練物が形成されるが、造粒時に混練物が解砕されて黒鉛面が露出した造粒ペレットとなり、導電性が向上するとともに混練時における天然黒鉛粉末などの方向性、すなわち電気抵抗などの材質性状の異方性は是正を図ることができる。なお造粒時には水やポリビニルアルコールなどの適宜な媒剤を造粒助剤として添加することもできる。

【0021】造粒されたペレットはラバープレスなどのCIP成形容器に充填されるが、この際、成形容器内に均等に充填するために粒径10～1000μmの造粒ペレットが用いられ、また成形容器内を適宜に減圧して造粒ペレットから揮発性成分を十分に脱気する。このように混練物を造粒したペレットを成形容器内に充填することにより、鱗片状天然黒鉛粉末や膨張黒鉛粉末の配向性を抑制することができ、また揮発性成分の脱ガスも容易となる。更に、造粒ペレットの気孔率が5%以上であれば脱ガスを一層容易に行うことができるので好ましい。

【0022】CIP成形容器内に充填された造粒ペレットは、ラバープレスにより例えば1～7トン/cm²の圧力で等方加压成形し、成形体にされる。得られた成形体は所定形状、例えば板状に加工して平面加工及び溝加工を施した後150～280℃の温度で熱硬化性樹脂成分を加熱硬化する方法、あるいは150～280℃の温度で熱硬化性樹脂成分を加熱硬化した後板状などに加工して平面加工及び溝加工を施す方法、により固体高分子型燃料電池用セパレータ部材が製造される。

bottom flask and it is a value which is measured as weight residual proportion after the 1 hour thermal processing with 135 °C.

[0019] If there is an acid resistance which it can withstand sulfonic acid and sulfuric acid acidity of the heat resistance, and pH 2 to 3 extent which it withstands 80 to 120 °C which is a temperature at time of generation of electricity work of solid polymeric type fuel cell as thermosetting resin which is used, there is not especially restriction, can use for example phenolic resin, furan resin and epoxy resin or other resin. These thermosetting resin combine to natural graphite powder etc with specified weight ratio as solution which is melted in organic solvent of liquid (precondensate) and alcohol or other volatility, kneading are done.

[0020] Kneaded substance granulating doing with appropriate granulator such as pin type granulator and rotating drum type granulator pelletizing it does. As for natural graphite powder or other surface kneaded substance is formed with state which is covered by thermosetting resin of nonconducting by kneading, but kneaded substance fracture being done at time of granulating, as it becomes granulating pellet which graphite aspect exposes, electrical conductivity improves, it is possible to assure the correction of anisotropy of natural graphite powder or other directionality namely electrical resistance or other material properties at time of the kneading. Furthermore as granulating auxiliary agent, it is possible also at time of the granulating to add water and poly vinyl alcohol or other appropriate crocking agent.

[0021] Pellet which granulating is done is filled in rubber press or other CIP molding container, but in this case, it can use granulating pellet of particle diameter 10 to 1000 μm in order to be filled equally inside molded container, in addition vacuum does inside molded container appropriately and from granulating pellet outgassing does volatile component in the satisfactory. This way it can control orientation of flaky natural graphite powder and expanded graphite powder pellet which kneaded substance granulating is done by being filled inside molded container, in addition also degassing of volatile component becomes easy. Furthermore, if porosity of granulating pellet is 5 % or higher, because it is possible to do degassing more easily, it is desirable.

[0022] Isotropic press molding it does granulating pellet which is filled inside CIP molding container, with the pressure of for example 1 to 7 ton/cm² with rubber press, makes molded article. as for molded article which is acquired processing in specified shape, and for example platelet after administering planarization and groove fabrication, with the temperature of 150 to 280 °C method thermosetting of doing thermosetting

【0023】このようにして材質性状の等方性が高く、また材質強度及びガス不透過性に優れたセパレータ部材を製造することができる。特に、電気抵抗の異方性が大きい場合、例えば板状成形体の面方向（X-Y方向）と厚さ方向（Z方向）の電気比抵抗の相違が大きい場合には内部における電流の流れが不均一となるために電池の内部抵抗の増大を招くこととなり、発電効率が低下する欠点があるが、本発明の方法により製造された固体高分子型燃料電池用セパレータ部材によれば、このような欠点を効果的に排除することが可能となる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0025】実施例1～3、比較例1～4

膨張黒鉛粉末に、不揮発分67%のフェノール樹脂をメタノールに溶解した樹脂溶液（樹脂濃度：50重量%）を異なる重量比で配合し、加圧ニーダーにより0.2 kg/cm²の加圧下に十分に混練した。混練物をピン型造粒機を用いて水を添加しながら造粒し、混練物のフィード量、造粒機シャフトの回転数、水量などを調節して粒径の異なる造粒ペレットを作製した。これらの造粒ペレットを室温で真空乾燥してメタノールや水などの揮発性成分を揮散除去したのち、篩い分けして粒径範囲及び気孔率の異なる造粒ペレットを分取して成形容器であるゴム型に充填し、100 g/cm²の圧力を加えながら50 torrの減圧下に脱気処理を行った。次いで、2 ton/cm²の成形圧でCIP成形して150×150×50 mmの成形体を作製し、大気中180℃の温度で加熱硬化した。この成形体を切斷加工して厚さ2.6 mmに仕上げ、更に両面に溝加工を行って幅1 mm、深さ0.5 mmの溝を50本形成した。このようにして、膨張黒鉛粉末と硬化樹脂とが複合一体化した固体高分子型燃料電池用セパレータ部材を製造した。

resin component. Or with temperature of 150 to 280 °C thermosetting is done, processing thermosetting resin component in rear plate condition etc which method of administering planarization and groove fabrication. separator member for solid polymeric type fuel cell is produced by .

[0023] Separator member where isotropy of material properties is high this way, in addition is superior in material strength and gas impermeability can be produced. Especially, anisotropy of electrical resistance is large when, When surface direction (X - Y direction) of for example plate molded article and difference of specific electrical resistance of thickness direction (Z direction) is large, it comes to point of with causing increase of the internal resistance of battery because flow of current in inside becomes nonuniform, but there is a deficiency where electricity generating efficiency decreases according to separator member for solid polymeric type fuel cell which if is produced by method of this invention, it becomes possible to remove this kind of deficiency to effective.

[0024]

[Working Example(s)] Below, contrasting Working Example of this invention with Comparative Example, you explain.

[0025] Working Example 1 to 3 and Comparative Example 1 to 4

In expanded graphite powder, it combined resin solution (resin concentration ; 50 weight%) which melts phenolic resin of the nonvolatile fraction 67 % in methanol with weight ratio which differs, under pressurizing the 0.2 kg/cm² it kneaded in satisfactory with pressure kneader . While adding water, kneaded substance making use of pin type granulator the granulating it did, feed amount of kneaded substance, adjusted rotation rate and the water amount etc of granulator shaft and it produced granulating pellet where particle diameter differs. vacuum drying doing these granulating pellet with room temperature, vaporizing and removing after doing the methanol and water or other volatile component, sieve classification doing fraction collection doing granulating pellet where grain size range and porosity differ, it was filled in rubber type which is a molded container, including pressure of 100 g/cm² while it did the degassing treatment under vacuum of 50 torr. Next, CIP molding doing with molding pressure of 2 ton/cm², it produced the molded article of 150 X 150 X 50 mm, thermosetting did with temperature of 180 °C in the atmosphere. cutting doing this molded article, it finished in thickness 2.6 mm, furthermore did the groove fabrication in both surfaces and 50 formed slot of width 1 mm and the depth 0.5 mm. This way, separator member for solid polymeric type fuel cell

which expanded graphite powder and cured resin compound unify was produced.

【0026】実施例4

膨張黒鉛粉末を大気中で粉砕して表面処理を施したほかは全て実施例2と同じ方法によりセパレータ部材を製造した。

[0026] Working Example 4

Powder fragment doing expanded graphite powder in a tmosphere, besides it administers the surface treatment it produced separator member with same method as all Working Example 2.

【0027】比較例5

混練物を造粒することなく、そのまま用いたほかは全て実施例2と同じ方法によりセパレータ部材を製造した。

[0027] Comparative Example 5

Granulating doing without, it uses kneaded substance that way besides separator member was produced with same method as all Working Example 2.

【0028】このようにして製造した固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造条件を対比して表1に示した。

[0028] Contrasting manufacturing condition of separator member for solid polymeric type fuel cell, which it produces in this way it showed in Table 1.

【0029】

[0029]

【表1】

[Table 1]

	膨張黒鉛 粉末 (重量%)	フェノール 樹脂 (重量%)	ペレット		成形体の 外観観察
			粒径範囲 (μm)	気孔率 (%)	
実施例1	80	20	150~1000	7	良
実施例2	90	10	150~1000	10	良
実施例3	95	5	50~ 500	15	良
実施例4	90	10	150~1000	10	良
比較例1	70	30	150~1000	8	良
比較例2	97	3	150~1000	10	良
比較例3	90	10	44以下	10	変形有り
比較例4	90	10	150~1000	3	良
比較例5	90	10	—	—	変形有り

【0030】次に、これらのセパレータ部材について下記の方法により特性を測定して、その結果を表2に示した。

[0030] Next, measuring characteristic due to below-mentioned method concerning these separator member, it showed result in Table 2.

①電気比抵抗 (Ωcm) ; JIS R7202により測定。

.circle-1. specific electrical resistance ($\Omega\text{-cm}$); with JIS R7202 measurement.

②曲げ強度 (kgf/cm^2) ; JIS K6911により測定。

.circle-2. flexural strength (kgf/cm^2); with JIS K6911 measurement.

③ガス透過量 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{min}$) ; 窒素ガスにより $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力を

Case where pressure of $1\text{ kg}/\text{cm}^2$ was applied .circle-3.

32

かけた際の窒素ガスの透過量を測定。

amount of gas transport (cm/cm min); with the nitrogen gas it measures amount of permeation of nitrogen gas.

④腐食電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): 温度 30°C、濃度 0.03 重量%のベンゼンスルホン酸水溶液中で 1.2 V/RHE (塩化銀電極使用) の定電位腐食試験における 140 時間後の腐食電流を測定。

.circle-4. corrosive current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); it measures corrosive current after 140 hour in constant voltage corrosion test of the 1.2 V/RHE (silver chloride electrode use) in benzenesulfonic acid aqueous solution of temperature 30°C and concentration 0.03 wt%.

【0031】

[0031]

【表 2】

[Table 2]

	電気比抵抗 (Ωcm)			曲げ強度 Kgf/cm^2	ガス透過量 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$	腐食電流 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	面方向 (X-Y)	厚方向 (Z)	異方比 (Z/X-Y)			
実施例 1	0.0100	0.0130	1.3	480	10^{-6} 以下	0.8
実施例 2	0.0040	0.0048	1.2	450	10^{-6} 以下	0.9
実施例 3	0.0020	0.0026	1.3	400	10^{-6} 以下	0.9
実施例 4	0.0045	0.0060	1.3	470	10^{-6} 以下	0.8
比較例 1	0.0250	0.0320	1.3	480	10^{-6} 以下	0.9
比較例 2	0.0018	0.0029	1.5	200	3×10^{-3}	1.5
比較例 3	0.0080	0.0100	1.3	400	2×10^{-2}	1.4
比較例 4	0.0100	0.0130	1.3	400	3×10^{-4}	1.4
比較例 5	0.0060	0.0150	2.5	410	5×10^{-2}	1.2

【0032】表 1、2 の結果から、本発明で特定した製造条件にしたがって製造した実施例のセパレータ部材は、比較例のセパレータ部材に比べて電気比抵抗が低位にあり異方比も小さいことが認められ、また曲げ強度およびガス透過性も低く、更に腐食電流も小さいので、固体高分子型燃料電池用セパレータ部材として優れた性能を有していることが判る。また、混練物の造粒を行わない比較例 5 では電気比抵抗の異方比が高く、ガス透過量も多くなることが認められる。

[0032] From result of Table 1 and 2, following to manufacturing condition which specific is done with this invention, separator member of Working Example which it produces specific electrical resistance to be a low position in comparison with separator member of Comparative Example, be able to recognize fact that also anisotropy is small, in addition also flexural strength and gas permeability to be low, because furthermore also corrosive current is small, it understands that it has possessed performance which is superior as separator member for solid polymeric type fuel cell. In addition, with Comparative Example 5 which does not do granulating of kneaded substance the anisotropy of specific electrical resistance is high, it can recognize fact that also the amount of gas transport becomes many.

【0033】

[0033]

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末に、所定の割合で熱硬化性樹脂を配

[Effects of the Invention] Sort above, according to this invention, in flaky natural graphite powder or

合、混練し、混練物を造粒してペレットの粒径範囲、成形条件などを特定することにより、優れた性能を備える固体高分子型燃料電池用セパレータ部材を製造することが可能となる。

expanded graphite powder, combining thermosetting resin at specified ratio, kneading, granulating doing kneaded substance it becomes possible to produce separator member for solid polymeric type fuel cell which has performance which is superior by specific doing grain size range and the molding condition etc of pellet.